Synthetische Untersuchungen in der fettaromatischen und in der Indenreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Georg Kirschbaum.

Montag, den 29. September 1913, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

Vortrag:

„Neuere Anschauungen über Tautomerie"

darauf

Promotion.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1913.

Gedruckt und veröffentlicht mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Professor Dr. v. Braun.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1913.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Breslau in der Zeit vom S.-S. 1912 bis S.-S. 1913 auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. v. Braun

ausgeführt.

Für die stete Förderung meines Studiums spreche ich meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit berührt zwei einander sehr naheliegende, aber doch verschiedene Gebiete: das der offenen fettaromatischen und das der ringförmigen Indenverbindungen. Obgleich die letzteren von mir aus Verbindungen der fettaromatischen Reihe gewonnen worden sind, und somit genetisch mit ihnen zusammenhängen, möchte ich doch, da die Versuche in der Indenreihe von ganz anderen Gesichtspunkten aus unternommen worden sind, sie auch gesondert schildern. Ich teile daher im Folgenden meine Arbeit ein in:

1. Synthetische Untersuchungen in der fettaromatischen Reihe.
2. Synthetische Untersuchungen in der Indenreihe.

Teil I.

Synthesen in der fettaromatischen Reihe.

Die fettaromatischen Substanzen, die in den chemischen Umsetzungen ihres aliphatischen Teils keine besonderen Verschiedenheiten von rein aliphatischen Verbindungen zeigen, zeichnen sich durch eine sehr bemerkenswerte Eigenschaft aus, nämlich durch die recht energischen physiologischen Wirkungen, die sie hervorzurufen imstande sind. Es sei nur an die den Blutdruck steigernde Eigenschaft des β-Aminophenyläthans erinnert, die noch erhöht werden kann, wenn Hydroxylgruppen im Benzolkern auftreten und ferner an den intensiven angenehmen Geruch, welchen der Phenyläthyl-, Phenylpropylalkohol und die zugehörigen Aldehyde zeigen.

Der Wunsch, festzustellen, inwieweit sich diese Eigenschaften ändern, wenn die am Benzolkern sitzende aliphatische Kette verlängert wird und die charakteristische funktionelle Gruppe (Amin-, Hydroxyl-, Aldehydgruppe u. s. w.) weiter vom Benzolkern rückt, hatte in letzter Zeit eine Reihe von Versuchen veranlasst, welche aus dem hiesigen Institut hervorgegangen sind und in recht grossem Umfange das Gebiet der fettaromatischen Verbindungen erweitert haben. Es ist insbesondere gelungen, die sämtlichen Homologen des Phenylpropylalkohols bis zum Phenylheptylalkohol hinauf, die zugehörigen Aldehyde, Amine, Merkaptane, Senföle, Carbonsäuren nebst den Derivaten darzustellen. Bei der Untersuchung der Geruchseigenschaft der Alkohole und Aldehyde hatte sich herausgestellt, dass die Intensität des

Geruches mit der Zunahme des Moleküls, wie bis zu einem gewissen Grade zu erwarten war, immer mehr abnimmt, dass aber die Qualität merkwürdige Oszillationen zeigt, so dass sich zwischen zwei wohlriechende Glieder manchmal als mittleres Homologes ein wenig angenehm riechendes Glied einschiebt.

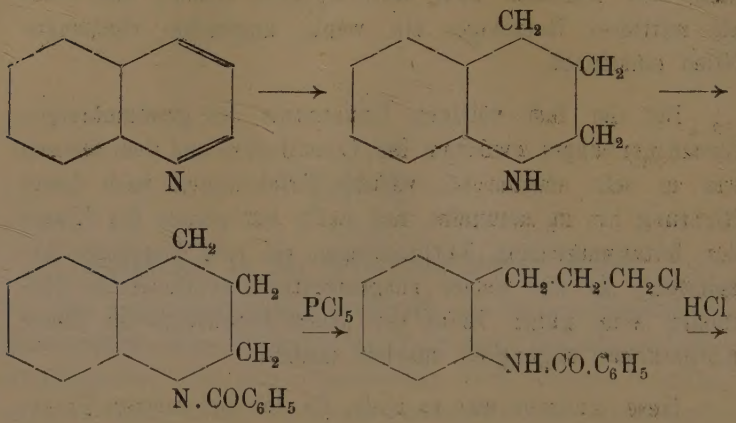
Bei der fast völligen Unkenntnis des gesetzmässigen Zusammenhanges zwischen der Constitution und dem Geruch war es sehr erwünscht, weitere Erfahrungen nach dieser Richtung hin zu sammeln, und dafür bot gerade die Klasse der fettaromatischen Verbindungen ein sehr bequemes Arbeitsfeld, da die bisher ausgearbeiteten synthetischen Methoden eine ganze Reihe von neuen Repräsentanten dieser Körperklasse zugänglich machen mussten.

Diese Aufgabe war es auch, die ich bei meinen Untersuchungen in Angriff genommen habe und zwar im speziellen Gebiet der fettaromatischen Alkohole und Aldehyde.

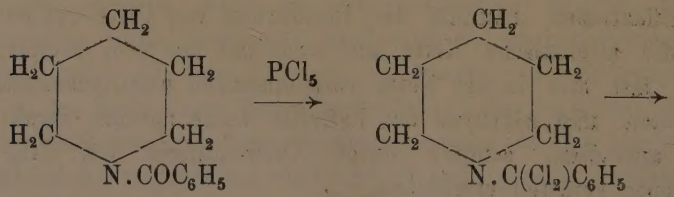
Nachdem, wie oben erwähnt, die normalen Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_5(CH_2)_xOH$ und $C_6H_5(CH_2)_xCOH$ eine erschöpfende Bearbeitung gefunden hatten, bot sich als nächstes Ziel die Darstellung von Gliedern solcher Reihen, in denen der benzolische oder der aliphatische Teil modifiziert erscheint. Ich wählte die einfachste aller denkbaren Modifikationen, nämlich die Einführung von CH_3-Gruppen in die aliphatische Kette und zwar mit aus dem Grunde, weil fast alle in der Natur vorkommenden wohlriechenden Alkohole und Aldehyde der Fettreihe keine normale Struktur aufweisen, sondern durch Abzweigungen von CH_3-Gruppen verästelt erscheinen.

Bei der Frage, welche CH_3-Derivate der alkoholischen und der aldehydischen Phenyläthanreihe und der höheren homologen Reihen ich zu synthetisieren versuchen sollte, richtete ich mich nach den Möglichkeiten, welche die bisher erschlossenen Wege offen liessen.

Von J. v. Braun[1]) ist gezeigt worden, dass man zum Phenylpropylchlorid gelangen kann ausgehend vom Chinolin, welches folgenden Umwandlungen unterworfen wird:



und dass man zum Phenylamylchlorid gelangen kann ausgehend vom Piperidin nach folgendem Schema:



$$Cl(CH_2)_5.N=C(Cl).C_6H_5 \longrightarrow$$

$$Cl(CH_2)_5NHCO.C_6H_5 \xrightarrow[C_6H_6]{AlCl_3} C_6H_5(CH_2)_5NHCO\,C_6H_5 \xrightarrow{PCl_5} \longrightarrow C_6H_5(CH_2)_5Cl.$$

[1]) B. 43, 2837 [1910] — 43, 2848. [1910].

Zum Phenylbutylchlorid einerseits und zum Phenylhexyl- resp. Phenylheptylchlorid andrerseits kann man kommen, wenn man mit Hilfe der bekannten Methoden die aliphatische Kette in den so gewonnenen zwei Produkten verlängert:

1. Durch Kondensation mit Cyankalium, Reduktion des Nitrils zum Amin und Destillation der zugehörigen Benzoylverbindung mit Chlorphosphor;
2. Kondensation mit Cyankalium, Verseifung zur Säure und Reduktion des der Säure entsprechenden Esters zum Alkohol;
3. Behandlung mit Magnesium und dann mit Formaldehyd oder Chlormethyläther, und
4. Kondensation mit Malonester, Verseifung, Abspaltung von CO_2, Esterifizierung und Reduktion.

Von den zwei oben angeführten Hauptwegen kommt zur Zeit der zur Phenylpentanreihe führende leider nicht in Frage, wenn es sich um die Synthese von in der Pentanreihe methylierten Verbindungen handelt. Denn die Methylderivate des Piperidins sind, wie insbesondere vor kurzem Herr Schmatloch[1]) gezeigt hat, nicht in genügender Reinheit heute zu fassen, um ein für weitere Synthesen brauchbares Material abzugeben.

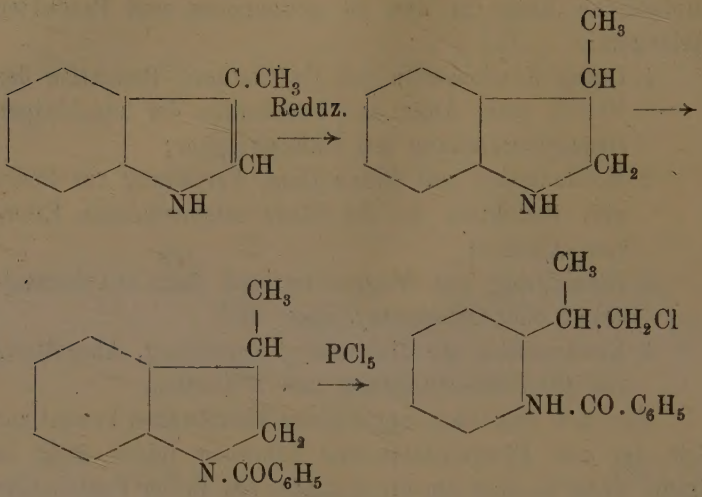
Umsomehr Hoffnung hatte ich aber, dass das für das Chinolin ausgearbeitete Verfahren sich auf die in der Pyridinhälfte methylierten Chinoline und auch auf die Indolverbindungen würde übertragen lassen, und so der Zugang zu methylierten Gliedern der Phenyläthan- und der Phenylpropanreihe geöffnet würde, von denen man aus weiter würde bauen können.

Die Versuche wurden von mir bei dem einfachsten in Betracht kommenden Gliede, beim Skatol, in Angriff genommen und zeigten, dass die eben ausgesprochene Hoffnung einer unvorhergesehenen Schwierigkeit wegen nicht in Erfüllung gehen kann. Wohl lässt sich das Skatol nach der

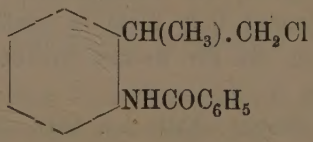
---

[1]) vergl. Diss. Breslau 1913.

Reduktion zum Dihydroskatol und nach der Benzoylierung aufspalten:



auch kann man das Chlorisopropylbenzanilid



nach der Verseifung entamidieren, aber die Beweglichkeit des Chlors in dem β-Chlorisopropylbenzol $C_6H_5.CH(CH_3)CH_2Cl$ ist eine so geringe, dass es weder eine Alkohol- noch eine Aldehyddarstellung zulässt, und ich habe unter diesen Umständen darauf verzichtet, auch die methylierten Derivate des Chinolins, das β-Methylchinolin und das γ-Methylchinolin ähnlichen Umwandlungen zu unterwerfen, und dies um so mehr, als sich andere Wege finden liessen, welche zu denselben in β- und γ-Stellung methylierten Phenylpropanderivaten führen.

Es gelingt nämlich verhältnismässig leicht, auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen, die α-methylierte und β-

methylierte Zimtsäure darzustellen, sie weiter zu hydrieren und die Ester der Hydrosäuren zu den Alkoholen zu reduzieren. Die den Alkoholen entsprechenden Chloride zeichnen sich nun, wie sich herausstellte, in der Tat durch eine Reaktionsträgheit des Chlors aus, die ganz an das β-Phenyl-β-methyl-äthylchlorid erinnert, so dass meine Befürchtungen bezüglich der methylierten Chinoline, hätte ich diesen Weg eingeschlagen, in Erfüllung gegangen wären. Im übrigen zeigte sich, dass die β-Methylhydrozimtsäure über ihr Amid: $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2CONH_2$ hinweg zum Amin $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2NH_2$ abgebaut werden kann, welches sich wiederum in das Chlorid: $C_6H_5CH(CH_3).CH_2Cl$ überführen lässt, so dass dieses auf diesem Wege wohl einfacher noch als aus dem Skatol erhalten werden kann. Reaktionsfähiger als die methylierten Phenylpropylchloride erweisen sich die zugehörigen Bromide, so dass sie in der auf S. 24 geschilderten Weise genau so wie Phenyläthyl- und Phenylpropylbromid zum weiteren Aufbau Verwendung finden können.

Mit Hilfe dieser Bromide stellte ich drei methylierte Alkohole aus der Phenylbutan- und Phenylpentanreihe dar, nämlich: β-Methyl-Phenylbutylalkohol:

$$C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2OH,$$

β-Methylphenylamylalkohol: $C_6H_5(CH_2)_3.CH(CH_3)CH_2OH$, und 2.4 Dimethyl-phenyl-amylalkohol: $C_6H_5CH_2.CH(CH_3).CH_2CH(CH_3)CH_2OH$

und zwar nach folgendem Schema:

$$\text{I. } C_6H_5(CH_2)_2Br \xrightarrow{\text{kond. mit Malonester}} C_6H_5(CH_2)_2CH(CO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{CH_3J}$$

$$C_6H_5(CH_2)_2C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{Verseifen u. } CO_2 \text{ Absp.}} C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3).COOH$$

$$\xrightarrow{\text{Redukt.}} C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3)CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3)CH_2OH.$$

II. $C_6H_5(CH_2)_3.Br \xrightarrow{\text{Kondens. mit Malonester}} C_6H_5(CH_2)_3.CH(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow$

$C_6H_5(CH_2)_3.C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{Verseifung u. } CO_2\text{-Absp.}}$

$C_6H_5(CH_2)_3.CH(CH_3).COOH \longrightarrow$

$C_6H_5(CH_2)_3.CH(CH_3).CO_2C_2H_5 \xrightarrow{\text{Redukt.}}$

$C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2OH.$

III. $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2Br \xrightarrow{\text{Malonesterkond.}}$

$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow$

$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{Verseifung u. } CO_2\text{-Absp.}}$

$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).COOH \xrightarrow{\text{Reduktion}}$

$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CO_2C_2H_5 \longrightarrow$

$C_6H_5CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CH_2OH.$

Für die Auswahl der β-Stellung der Methylgruppe war folgender Gesichtspunkt massgebend: Vergleicht man in der Phenylpropanreihe die γ- und β-methylierten Alkohole mit dem Phenylpropylalkohol, so findet man, dass sich das γ-methylierte Glied vom Phenylpropylalkohol nur wenig unterscheidet, dass die β-Methylverbindung dagegen einen etwas angenehmeren und zwar an Linalool erinnernden Geruch besitzt.

Auch der β-Methylphenyläthylalkohol, der bereits bekannt war[1]), und der zum Vergleich von J. v. Braun in kleiner Menge dargestellt worden war, riecht etwas angenehmer und eigenartiger als der Phenyläthylalkohol selber.

[1]) A. ch. [8]. 10, 322 [1907].

Von den sehr zahlreichen Gliedern der methylierten Phenylbutan- und Phenylpentanreihe schien es mir daher am interessantesten, zunächst die β-methylierten kennen zu lernen. Die Resultate, die ich erhalten habe, zeigen jedoch, wie wenig man bis jetzt inbezug auf Geruchseigenschaften voraussehen kann. Wohl riecht der β-methylierte Phenylbutylalkohol angenehmer als die Stammsubstanz, dagegen zeigte sich, dass sich der sehr angenehme citronenähnliche Geruch des Phenylamylalkohols bei der β-Methylierung ganz verändert, und dass eine direkt unangenehme Nüance auftritt.

Auch das Hinzufügen einer weiteren Methylgruppe in δ-Stellung schwächt den Geruch ohne ihn wesentlich zu verbessern.

Man kann daher einstweilen nur sagen, dass zur Zeit jede Prognose über den Geruch eines Alkohols auf sehr unsicheren Füssen noch steht, und sorgfältiges Sammeln von weiterem Beobachtungsmaterial fürs erste notwendig erscheint.

Ganz Aehnliches wie für die Alkohole fand ich auch für die Aldehyde, von denen ich den β-Phenyl-β-methylpropionaldehyd $C_6H_5CH.(CH_3).CH_2.CHO$, den α-Methyl-δ-Phenylvaleraldehyd $C_6H_5(CH_2)_3.CH(CH_3).CHO$ und den α, γ-Dimethyl-δ-Phenylvaleraldehyd $C_6H_5CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CHO$ dargestellt habe.

Der β-Phenyl-β-methylpropionaldehyd richt nicht angenehmer als der Hydrozimtaldehyd, während nach alten Beobachtungen von W. v. Miller und Rohde[1]) der isomere α-methylierte Aldehyd Fliedergeruch zeigt. Die beiden Aldehyde der Pentanreihe weisen kaum einen charakteristischen Geruch auf und erinnern nicht mehr an den Citralgeruch der nichtmethylierten Stammsubstanz.

In chemischer Hinsicht bot die Darstellung der drei Aldehyde deshalb Interesse, weil sie mir Gelegenheit gab, die in letzten zwei Jahren von J. v. Braun für die Darstellung von Aldehyden aus Nitroverbindungen ausgearbeitete

[1]) B 23. 1079. [1890].

Methode[1]) auf verzweigte und zwar nahe am Ende verzweigte Ketten auszudehnen. Diese Methode besteht darin, dass ein Jodid in eine Nitroverbindung verwandelt:

$$RCH_2J \longrightarrow R.CH_2NO_2$$

diese mit Zinnchlorür zum Oxim:

$$RCH_2NO_2 \longrightarrow R.C:NOH \text{ reduziert}$$

und dieses zum Aldehyd verseift wird:

$$R.C:NOH \longrightarrow R.CHO.$$

Es zeigte sich, dass auch die zur Aldehydgruppe benachbarte Methylgruppe wie sie in den drei neu dargestellten Aldehyden vorhanden ist, das Zustandekommen der Aldehydgruppe nicht im geringsten beeinflusst, so dass sich zweifellos auf diesem Wege auch noch homologe Aldehyde werden gewinnen lassen. Von den übrigen im Laufe dieser Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen möchte ich eine hervorheben, die mir erwähnenswert scheint.

Als ich nämlich den Phenyl-propyl-α-methyl-malonsäurediäthylester

$$C_6H_5(CH_2)_3.C(CO_2C_2H_5)_2CH_3$$

mit bloss zwei Molekülen Kali zu verseifen versuchte, zeigte sich, dass die Reaktion im wesentlichen nach der Gleichung verläuft:

$$C_6H_5(CH_2)_3.C(CO_2C_2H_5)_2CH_3 \xrightarrow{2\,KOH} C_6H_5(CH_2)_3.C(CO_2C_2H_5)(COOH)CH_3$$

so dass eine Estersäure gebildet wird, die bei der Destillation glatt den Monokarbonsäureester, also $C_6H_5(CH_2)_3.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, liefert. Es erschien daher möglich, in manchen Fällen die Darstellung von Monokarbonsäureestern auf dem Wege der Malonestersynthese bedeutend, nämlich um zwei Etappen, abzukürzen, da ja der übliche Weg über die folgenden Zwischenprodukte führt:

$$\text{Di-ester} \xrightarrow{\text{verseift}} \text{Dikarbonsäure} \xrightarrow{CO_2 \text{ abgesp.}} \text{Monokarbonsäure} \longrightarrow \text{Monoester.}$$

[1]) B. 45 S. 394 [1912].

Allerdings scheint es, als seien ganz besondere Bauverhältnisse des Moleküls notwendig, damit die Verseifung sich auf einen Esterkomplex beschränkt. Wenigstens haben Versuche, die ich mit Benzylmalonester, Benzylmethylmalonester und Phenyläthyl-α-methylmalonsäurediäthylester unternommen habe, keine günstigen Resultate ergeben.

Eine genaue Untersuchung dieser Frage muss späteren Arbeiten vorbehalten bleiben. —

Experimenteller Teil I.

I. Phenyl-propan-Reihe.

Für die Synthesen in dieser Reihe bildeten die α-Methylhydrozimtsäure $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).COOH$ und die β-Methylhydrozimtsäure $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.COOH$ den Ausgangspunkt.

Die erstere wurde nach dem von Conrad und Bischoff[1]) angegebenen Verfahren durch Kondensation von Malonsäurediäthylester und Benzylchlorid, darauffolgende Methylierung des Kondensationsproduktes, Verseifung des Diäthylesters und Kohlensäureabspaltung gewonnen. Die β-Methylhydrozimtsäure wurde auf dem von Rupe[2]) angegebenen Wege hergestellt. Kondensiert man Acetophenon mit Zink und Bromessigester und reduziert die nach Abspaltung von Wasser erhaltene β-Methylzimtsäure

$$C_6H_5.C(CH_3) = CH.COOH$$

mit Natriumamalgam, so erhält man in einer Ausbeute von 40—50% (bezogen auf das Acetophenon) die β-Methylhydrozimtsäure. Während bei der Verarbeitung kleiner Mengen von Acetophenon und Bromessigester eine Reaktion schon ohne Erwärmung eintritt, konnte bei Anwendung grösserer Mengen dieser Stoffe eine Reaktion erst durch Erhitzen des Lösungsmittels (Benzol) auf Siedetemperatur eingeleitet werden.

---

[1]) A. 204. S. 177. [1880].

[2]) A. 369. S. 322 [1907] — B. 37. S. 1902 [1909] — 40. S. 1594 [1904].

Die Reaktion verlief dann nach Abstellen der Flamme in normaler Weise und bedurfte erst wieder am Schluss neuer Erwärmung.

Während die Reduktion der β-Methylzimtsäure mit Natriumamalgam äusserst glatt verlief, setzte die Säure der Hydrierung nach Paal einen grossen Widerstand entgegen, eine Tatsache, die vielleicht in kleinen Verunreinigungen der Säure eine Erklärung finden kann.

Darstellung von

γ-Phenyl-β-methyl-propylalkohol

$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2OH$.

Reduziert man den α-Methylhydrozimtsäureester mit Natrium und Alkohol nach Bouveault, so wird etwa ein Drittel des Esters zur Säure verseift, während der übrige Anteil den γ-Phenyl-β-methylpropylalkohol liefert, der in einer Ausbeute von 65% als ziemlich dickes, farbloses Oel unter 16 mm Druck bei 128—129° übergeht.

0,1252 g Sbst.:	0,3664 g CO_2		0,1079 g H_2O
$C_{10}H_{14}O$	Ber. C 79.95		H 9.40
	Gef. C 79.81		H 9.64

Der Alkohol besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0,9826 und erinnert in seinem Geruch an Phenyläthylalkohol, noch mehr wohl an Linalool.

γ-Phenyl-β-methyl-propylchlorid

$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2Cl$.

Erhizt man den Alkohol mit etwa der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure ungefähr 3—4 Stunden auf 120° im Rohr und fraktioniert dann nach dem Ausäthern, Trocknen über $CaCl_2$ und Verdampfen des Aethers im Vakuum, so geht das Chlorid $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2Cl$ bei 114 bis 116° (17 mm) quantitativ über und zeigt einen ähnlichen Geruch wie das nichtmethylierte Chlorid.

0,1475 g Subst.:	0,1246 g AgCl	
$C_{10}H_{13}Cl$	Ber. Cl 21.06	Gef. Cl 20.89.

Einen charakteristischen Unterschied gegenüber der Stammsubstanz, dem Phenylpropylchlorid, zeigt das methylierte Produkt in der ausserordentlichen Trägheit des Chlors. Während jenes in normaler Weise das Jodid und Acetat liefert, wird dieses ebensowenig durch Kochen mit Natriumjodid wie durch Kochen mit Kalium- bezw. Natriumacetat verändert. Reaktionsfähiger zeigt sich dagegen das dem Chlorid entsprechende

γ-Phenyl-β-methyl-propylbromid,
$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2Br$,

das durch Erhitzen des Alkohols mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120° unter Druck gewonnen wird. Es siedet, gleichfalls in quantitativer Ausbeute bei 110° (9 mm) und ähnelt im Geruch dem Phenylpropylbromid.

0,2114 g Sbst.: 0,1861 g AgBr
$C_{10}H_{13}Br$ Ber. Br 37.55 Gef. Br 37.46.

Bringt man das Bromid mit der etwa 6-fachen theoretisch berechneten Menge Natrium in absolut ätherischer Lösung zusammen, so erweist sich nach etwa 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Reaktionsprodukt als vollkommen halogenfrei und liefert, im Vakuum fraktioniert, neben etwa 50% Isobutylbenzol, fast 50% 2.5 Dibenzylhexan:

$$2\ C_6H_5CH_2.CH(CH_3).CH_2Br + 2\ Na = 2\ NaBr + C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2CH(CH_3).CH_2.C_6H_5$$

einen Kohlenwasserstoff, der als ein dickes, nicht erstarrendes Oel unter 8 mm Druck bei 186–188° übergeht und die Dichte (d_4^{20}) 0,9457 besitzt.

0,1275 g Sbst.: 0,4211 g CO_2 0,1148 g H_2O
$C_{20}H_{26}$ Ber. C 90.16 H 9.85
Gef. C 90.07 H 9.99.

Die leichte Umsetzung des Bromids mit Natriummalonester wird an einer anderen Stelle dieser Arbeit beschrieben.

Darstellung von

γ-Phenyl-γ-methyl-propylalkohol

$C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.CH_2OH$.

In ganz derselben Weise wie das oben beschriebene Isomere lässt sich dieser Alkohol durch Reduktion des β-Methylhydrozimtsäureesters $C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$ mit Natrium und Alkohol in einer Ausbeute von ca. 60% gewinnen.

Esterifiziert man nach der gebräuchlichen Methode, indem man die β-Methylhydrozimtsäure in etwa der 8-fachen Menge absoluten Alkohols löst und auf dem Wasserbade in die alkoholische Lösung trocknes HCl-Gas einleitet, (Dauer 1 Stunde) so erhält man den entsprechenden Ester $C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$ in fast quantitativer Ausbeute als eine unter 9 mm Druck bei 118° siedende farblose Flüssigkeit.

0,1939 g Sbst.: 0,5336 g CO_2 0,1464 g H_2O

$C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 75.00 H 8.33

Gef. C 75.07 H 8.39.

Die Reduktion des Esters liefert den entsprechenden γ-Phenyl-γ-methylpropylalkohol, der, im Vakuum fraktioniert, in der oben bereits angegebenen Ausbeute bei 134° (16 mm) übergeht.

Sein Geruch ist wenig ausgeprägt und erinnert ganz schwach an Phenylpropyl- noch mehr wohl an Phenyläthylalkohol; die Dichte (d_4^{20}) ist 0,9834.

0,1963 g Sbst.: 0,5759 g CO_2 0,1686 g H_2O

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00 H 9.33

Gef. C 80.01 H 9.54.

Das dem Alkohol entsprechende

Chlorid $C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CH_2Cl$

bildet sich leicht in der üblichen Weise durch Erhitzen des Alkohols mit rauchender Chlorwasserstoffsäure auf 120°.

Es siedet bei 114—116° (17 mm):

0,1290 g Sbst.: 0,1117 g AgCl

$C_{10}H_{13}Cl$ Ber. Cl 21.06 Gef. 20.93

zeigt einen dem γ-Phenylpropylchlorid ähnlichen Geruch und erweist sich fast ebenso reaktionsträge wie das oben erwähnte isomere Chlorid. Beim Behandeln mit Kalium- bezw. Natriumacetat zeigt es auch nach mehrstündigem Kochen keine Veränderung. Zwei Versuche zeigten dann weiter sein abweichendes Verhalten gegenüber dem Phenylpropylchlorid.

1) Bringt man nämlich in bekannter Weise das Chlorid in etwa der 4-fachen Gewichtsmenge leichtsiedenden Petroläthers mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid zusammen und erhitzt noch eine halbe Stunde mässig auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem Zersetzen der Reaktionsmasse mit Eiswasser und darauffolgender Behandlung mit Wasserdämpfen ein Destillat, das nach Ausäthern und Trocknen, im Vakuum fraktioniert, Folgendes lieferte:

Zwischen 90 – 100° (10 mm) gingen nur wenige Tropfen einer Flüssigkeit über, die nach der Analyse (ungefähr) dem Methylhydrinden entsprach, während bei 102—105° (10 mm) der Hauptmenge nach unverändertes Chlorid überdestillierte.

Der bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Anteil, erwies sich nach Ausäthern und Trocknen über $CaCl_2$ als halogenfrei und betrug etwa nur ein Fünftel des angewandten Chlorides.

2) Lässt man auf das Chlorid etwa die 6-fache theoretisch berechnete Menge Natrium in absolut ätherischer Lösung einwirken, so zeigt sich, dass eine Verkuppelung zweier Reste $C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CH_2$ — nur in gang geringem Umfang erfolgt, dass dagegen ein bei 173—175° siedendes halogenfreies Produkt gefasst wird, das sich als Isobutylbenzol $C_6H_5CH(CH_3)CH_2.CH_3$ erweist

0,1473 g Sbst.:	0,4877 g CO_2		0,1436 g H_2O
$C_{10}H_{14}$	Ber. C 89.55		H 10.45
	Gef. C 89.36		H 10.83.

Die Dichte (d_4^{20}) des Kohlenwasserstoffs beträgt 0,8625.

Die äusserst geringe Reaktionsfähigkeit des Chlorids geht wie bei dem isomeren Chlorid, auch beim γ-Phenyl-γ-methylpropylchlorid verloren, sobald das Chlor durch Brom ersetzt wird. Das Bromid $C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CH_2Br$, das in der üblichen Weise gewonnen wird, siedet unter 8 mm Druck bei 108—110° und ähnelt im Geruch dem nichtmethylierten Produkt.

0,2640 g Sbst.: 0,2330 g AgBr

$C_{10}H_{13}Br$ Ber. Br 37.55 Gef. 37.55.

Lässt man auch auf dieses Bromid unter denselben Bedingungen wie bei dem isomeren Natrium einwirken, so zeigt sich erst nach mehrtägigem Stehen die ätherische Lösung halogenfrei und die Vakuumdestillation ergibt zur Hälfte Isobutylbenzol, während der übrige Teil als 2.7 Diphenyloktan $C_6H_5CH.(CH_2)_4CH.C_6H_5$ (mit CH_3 an beiden CH) unter 10 mm Druck bei 192—193° als eine farblose glycerinähnliche Flüssigkeit von der Dichte (d_4^{20}) 0,9539 übergeht

0,0832 g Sbst.: 0,2750 g CO_2 0,0733 g H_2O

Ber. C 90.22 H 9.77

Gef. C 90.14 H 9.79.

β-Phenyl-β-methylpropionaldehyd

$C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CHO$.

Kocht man γ-Phenyl-γ-methylpropylchlorid mehrere Stunden mit Jodnatrium in Alkohol so zeigt sich überraschenderweise, dass im Vergleich zu dem sonst so abnormen Verhalten des Chlorids sich eine glatte Umsetzung in das Jodid vollzieht. Das γ-Phenyl-γ-methlypropyljodid $C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CH_2J$ bildet, frisch dargestellt, eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 132° und 14 mm Druck.

0,1939 g Sbst.: 0,1754 g AgJ

$C_{10}H_{13}J$ Ber. J 48.83 Gef. J 48.88.

Wird das Jodid in absolut ätherischer Lösung mit Silbernitrit (auf 1 Mol. Jodid etwa 1½ Mol. Silbernitrit)

zusammengebracht, so erweist sich nach etwa 1 Tage das Reaktionsprodukt als halogenfrei und liefert beim Destillieren unter 12 mm um 120° herum als Vorlauf den Salpetrigsäureester $C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CH_2O.NO$ während die Nitroverbindung $C_6H_5CH(CH_3).(CH_2)_2.NO_2$ konstant bei 138° (12 mm) unter Zurücklassen eines geringen Rückstandes als schwach gelbgefärbte, ganz wenig riechende Flüssigkeit übergeht. Die Ausbeute beträgt etwa 53%.

0,1780 g Sbst.: 19.8 cm³ N (20°, 758 mm)
$C_{10}H_{13}NO_2$ Ber. N 12.55 Gef. N 12.66.

Der β-Phenyl-β-methylpropionaldehyd
$C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CHO$

wird durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure und darauffolgende Spaltung des Oxims folgendermassen gewonnen:

Man löst die Nitroverbindung in ganz wenig Alkohol, setzt eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 Mol. NaOH hinzu und unter guter Kühlung in konz. Salzsäure gelöstes Zinnchlorür, (1 Mol. Nitroverb. und $1^1/_2$ Mol. Zinnchlorür) macht sofort soda-alkalisch und extrahiert 5—6 Mal mit Aether.

Nach dem Verdampfen des Aethers wird das ölig zurückbleibende Produkt mit etwa 15%iger Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde gekocht und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der mit den Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtige Aldehyd wird in ätherischer Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert.

Er siedet unter 9 mm Druck ziemlich konstant bei 110° und besitzt einen scharfen, an Phenylacetaldehyd erinnernden Geruch. Die Ausbeute beträgt 55% der verarbeiteten Nitroverbindung.

0,1157 g Sbst.: 0,3430 g CO_2 0,0865 g H_2O
$C_{10}H_{12}O$ Ber. C 81.08 H 8.10
Gef. C 80.86 H 8.31.

Das Phenylhydrazon ist ölig; eine ammoniakalische Silberlösung wird glatt reduziert.

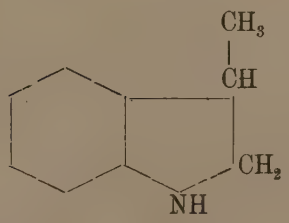
II. Phenyläthan-Reihe.

Um zum β-Phenyl-β-methyl-äthylalkohol (Hydratopaalkohol) $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ zu gelangen, sind, wie an einer anderen Stelle in dieser Arbeit bereits erwähnt wurde, verschiedene Wege eingeschlagen worden, die aber nicht zu dem erwünschten Ziele führten.

Es wurde ausgegangen

1) vom Skatol
2) von der β-Methylhydrozimtsäure
3) vom Phenylmethylcarbinol.

Dihydro-skatol

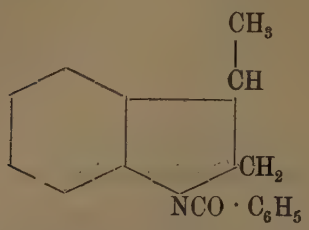


wurde nach der von Wenzig[1]) angegebenen Methode aus Skatol, das in wenig Alkohol gelöst wird, durch Reduktion mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure gewonnen. Die hydrierte farblose Base geht völlig konstant bei 112° (14 mm) über und zwar in einer Ausbeute, die der theoretischen nahekommt.

---

[1]) A 239, 242 [1887].

Das Benzoyl-dihydroskatol



lässt sich in der üblichen Weise nach Schotten und Baumann gewinnen und zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol aus, aus dem es, heiss gelöst, beim Erkalten fast quantitativ in glänzenden derben Kryställchen auskrystallisiert und bei 102° schmilzt.

0,1636 g Sbst.: 9 cm³ N (24°, 750 mm)
$C_{16}H_{15}NO$ Ber. N 5.90 Gef. N 6.05.

Um die Benzoylverbindung mit Chlorphosphor zum

o-β-Chlorisopropylbenzanilid
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$

aufzuspalten, wurde zunächst in Anlehnung an die beim Tetrahydrochinolin[1]), Dihydroindol[2]) und Dihydromethylketol[3]) gemachten Erfahrungen bei Temperaturen von 140 bis 155° gearbeitet. Es zeigte sich jedoch, dass unter diesen Bedingungen umfangreiche Verharzungen eintraten, dass dagegen bei Temperaturen zwischen 115—120° der Dihydroskatol-Komplex glatt gesprengt wurde.

Das molekulare Gemenge von Benzoylverbindung und PCl_5 wird eine halbe Stunde auf 115—120° erhitzt, dann mit Eiswasser zersetzt und das zähe, am Boden liegende Reaktionsprodukt folgendermassen behandelt:

Der zähe Bodensatz wird in wenig Aceton gelöst und hierzu etwa das 20-fache Volumen Ligroin gegeben, wobei

---

[1]) B. 37, 2915 [1904].
[2]) B. 44, 2158 [1911].
[3]) B. 37, 4581 [1904].

eine Trübung auftritt, die sich beim Durchschütteln in eine an den Wandungen haftende klebrige Masse verwandelt.

Hiervon wird abgegossen und die gleiche Operation zweimal wiederholt. Aus dem Aceton-Ligroin Auszug scheidet sich beim Stehen die Hauptmenge des Aufspaltungsproduktes in fast farbloser Form ab, während der Rest sich durch Eindunsten aus der Lauge und Abpressen auf Ton ebenfalls rein gewinnen lässt.

Aus Aceton-Ligroin krystallisiert die Verbindung in charakteristischen, rosettenartig angeordneten Nadeln aus und schmilzt bei 133°. In Alkohol sowohl als auch in Aether ist sie leicht löslich; die Ausbeute beträgt 50%.

0,0998 g Sbst.: 4.5 cm³ N (19°, 757 mm)
0,1017 g Sbst.: 0,0544 g AgCl
$C_{16}H_{16}NOCl$ Ber. N 5.12 Cl 12.96
Gef. N 5.16 Cl 13.23.

Das β-Chlorisopropylbenzol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$ kann aus dem o-β-Chlorisopropylbenzanilid leicht durch Verseifung und Eutamidierung gewonnen werden; die geringe Reaktionsfähigkeit des Chlors jedoch verhindert, wie später gezeigt wird, die weitere Verarbeitung auf Alkohol bezw. Aldehyd.

Einen gleich negativen Erfolg lieferte der Versuch, vom Phenylmethylkarbinol ausgehend, mit Hilfe von Magnesium und Chlormethyläther zu dem gewünschten Ziel zu kommen.

10 g sek. Phenyläthylalkohol wurden mit Bromwasserstoff gesättigt und das entstandene α-Bromäthylbenzol[1]) im Vakuum fraktioniert. Es siedet bei 95 – 96° (16 mm) unzersetzt in fast quantitativer Ausbeute. —

13 g des Bromids wurden mit 1,7 g Mg umgesetzt und hierzu 8 g Chlormethyläther gegeben.

Nach Erwärmen (3/4 Stunde) auf dem Wasserbade wird mit angesäuertem Eiswasser zersetzt, ausgeäthert und über $CaCl_2$ getrocknet.

---

[1]) A. 235, 328 [1886]. — Ber. 7, 1126 [1874]. — Blst. II. S. 63.

Die nach dem Verdunsten des Aethers festwerdende Substanz wurde auf Ton abgepresst und erwies sich als 2 · 3 Diphenylbutan $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$.

Der Kohlenwasserstoff ist farblos und schmilzt bei 121 bis 122°. Ausbeute fast quantitativ.

0,1525 g Sbst.: 0,5087 g CO_2 0,1225 g H_2O

$C_{16}H_{18}$ Ber. C 91.43 H 8.57

Gef. C 90.98 H 8.92.

Der oben unter 2) angegebene Weg, nämlich von der β-Methylhydrozimtsäure ausgehend, durch Abbau zu dem methylierten Aethylalkohol zu kommen, führte, wie bereits beim Skatol erwähnt, nicht zum Ziel, sondern nur zu dem nicht weiter umwandlungsfähigen β-Chlorisopropylbenzol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$.

β-Methylhydrozimtsäurechlorid

$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$.

Lässt man auf die β-Methylhydrozimtsäure $C_6H_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid einwirken, destilliert am Ende der äusserst stürmisch verlaufenden Reaktion das Phosphoroxychlorid bei gewöhnlichem Druck ab und unterwirft den Rest einer Destillation im Vakuum, so geht das Säurechlorid als farblose Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute bei 114° (11 mm) über.

0,1782 g Sbst.: 0,1411 g AgCl

$C_{10}H_{11}OCl$ Ber. Cl 19.45 Gef. Cl 19.59.

Wird in die ätherische gut abgekühlte Lösung des Säurechlorids trocknes Ammoniakgas vorsichtig eingeleitet, so resultiert quantitativ das

Säureamid $C_6H_5CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$,

das sich ziemlich leicht in Wasser, garnicht dagegen in Alkali löst und bei 98,5° schmilzt.

0,1570 g Sbst.: 12 cm^3 N (21°, 750 mm)

$C_{10}H_{13}NO$ Ber. N 8.58 Gef. N 8.54.

Behandelt man das Amid mit Bromlauge nach der Methode von Hofmann, so lässt sich zu 50—60% das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige und in Wasser ziemlich lösliche Amin $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ gewinnen.

Es siedet bei 104° (21 mm) und zeigt intensiv basischen Geruch, zieht ferner Wasser sowie Kohlensäure begierig an.

0,1742 g Sbst.: 16,7 cm^3 N (25°, 748 mm)
$C_9H_{13}N$ Ber. N 10.37 Gef. N 10.46.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure bildet die Base ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Platinsalz, das bei 229° unter Zersetzung schmilzt.

0,1017 g Sbst.: 0,0291 g Pt
$C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 28.78 Gef. Pt 28.61.

Ebenso liefert ätherische Pikrinsäurelösung ein bei 180° schmelzendes gelbes Pikrat.

Leicht lässt sich nach der Methode von Schotten-Baumann die Benzoylverbindung $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ herstellen.

Sie kristallisiert gut aus Aethylalkohol aus und schmilzt bei 85°. Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe.

Verschmilzt man die Benzoylverbindung mit der entsprechenden Menge Chlorphosphor und destilliert zunächst bei gewöhnlichem Druck bis 150°, evakuiert dann und setzt die Destillation im luftverdünnten Raum fort, so lässt sich bis 170° ein Destillat gewinnen, das nach dem Verseifen mit Salzsäure im Rohr das dem Hydratopaalkohol entsprechende Chlorid $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$ liefert. Es ist eine wasserhelle mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Verbindung, die bei 98—100° (22 mm) siedet.

0,1883 g Sbst.: 0,1741 g AgCl
$C_9H_{11}Cl$ Ber. Cl 22.97 Gef. Cl 22.88.

Die Ausbeute an Chlorid ist gering und beträgt nur ca. 25%, während sonst bei gleichen Operationen etwas über 50% erreicht werden.

Beim Kochen mit Kalium- bezw. Natriumacetat, selbst mit Silberacetat, zeigt das Chlorid keine Veränderung.

III. Phenyl-butan-Reihe.

Für die Darstellung des δ-Phenyl-β-methylbutylalkohols diente als Ausgangsmaterial das Phenyläthylbromid, das aus Phenyläthylalkohol durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120° hergestellt wurde.

Durch Kondensation mit Malonsäurediäthylester gelangt man leicht zu dem Phenyläthylmalonester

$$C_6H_5(CH_2)_2 \cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Bei Synthesen dieser und der folgenden Reihe mittels Malonester war es von Vorteil, stets einen Ueberschuss an Ester anzuwenden, etwa $^1/_2$ Mol. mehr als der berechneten Menge entsprach. Die Ausbeuten wurden dadurch um etwa 10% verbessert.

Phenyläthylmalonsäurediäthylester

$$C_6H_5(CH_2)_2 \cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

286 g Phenyläthylbromid werden zu der entsprechenden Menge Natriummalonat (71 g Na und 494 g Malonester) gegeben und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit tritt Reaktion ein, die für einen Augenblick ziemlich stürmisch verläuft. Nach weiterem Erhitzen (etwa $2^1/_2$ Stunde) wird der zur Lösung des Natriums verbrauchte Alkohol abdestilliert, zum Rückstand viel Wasser gegeben, ausgeäthert und über $CaCl_2$ getrocknet.

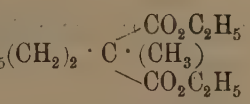
Beim Fraktionieren im Vakuum geht der Ester bei 192 bis 193° (22 mm) in einer Ausbeute von ungefähr 80% über.

---

[1]) B. 39, 2211 [1906].

Die Umsetzung mit Jodmethyl erfolgt in der bekannten Weise.

Der Ester wird zu der berechneten Menge Natriumäthylat gefügt und dann $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl in kleinen Portionen zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht und mit dem Reaktionsprodukt in gleicher Weise wie oben verfahren. Der methylierte Ester



siedet vollkommen konstant bei 192° (20 mm) unter Zurücklassen eines ganz geringen Rückstandes.

Die Ausbeute beträgt 77%.

0,1726 g Sbst.: 0,4368 g CO_2 0,1234 g H_2O

$C_{16}H_{22}O_4$ Ber. C 69.06 H 7.91

Gef. C 69.02 H 8.00.

Der substituierte Malonsäurediäthylester wird mit dem Doppelten der berechneten Menge KOH unter Zusatz von etwas Alkohol verseift. Erst nach mehrstündigen Kochen war die Verseifung vollständig. Unter guter Kühlung wird die Dikarbonsäure mit konz. HCl ausgefällt und auf Ton abgepresst. Sie schmilzt bei 160°.

0,1327 g Sbst.: 0,3149 g CO_2 0,0769 g H_2O

$C_{12}H_{14}O_4$ Ber. C 64.86 H 6.30

Gef. C 64.70 H 6.43.

Die Kohlensäureabspaltung erfolgt glatt durch längeres Erhitzen auf 160—165°, und es resultiert die Monokarbonsäure $C_6H_5(CH_2)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, die bei 180° (19 mm) vollkommen konstant und in quantitativer Ausbeute übergeht.

0,1964 g Sbst.: 0,5339 g CO_2 0,1410 g H_2O

Ber. C 74.15 H 7.86

Gef. C 74.13 H 7.97.

Diese Säure wurde bereits von Willgerodt und Merk[1]) durch Behandeln von Phenylisobutylketon mit gelbem Schwefelammonium erhalten und zwar in fester Form, während es mir in keiner Weise gelang, die Säure zum Kristallisieren zu bringen. Die Ausbeute an Säure betrug bei W. und M. 2 – 6%.

Der Ester $C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ wird in der üblichen Weise erhalten und siedet bei 143 – 144° (17 mm). Er stellt eine wasserhelle äusserst angenehm riechende Flüssigkeit dar. Die Ausbeute ist fast der theoretischen gleich.

0,1816 g Sbst.: 0,5034 g CO_2, 0,1453 g H_2O

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber. C 75.72	H 8.73
	Gef. C 75.60	H 8.88.

δ-Phenyl-β-methylbutylalkohol
$C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2OH$.

Reduziert man den Ester $C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ mit Natrium und Alkohol in bekannter Weise, so gewinnt man in einer Ausbeute von etwa 60% ein bei 145—148° (18 mm) übergehendes schwerfliessendes Oel, das in der Verdünnung nicht unangenehm riecht und die Dichte (d_4^{20}) 0,9719 besitzt.

Die Analyse lieferte folgende Werte für den Alkohol $C_6H_5(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2OH$:

0,1247 g Sbst.: 0,3675 g CO_2, 0,1110 g H_2O

$C_{11}H_{16}O$	Ber. C 80.48	H 9.75
	Gef. C 80.37	H 9.88.

IV. Phenyl-pentan-Reihe.

Als Ausgangsmaterial für die Synthesen in dieser Reihe dienten das Phenylpropylbromid und das γ-Phenyl-β-methylpropylbromid.

---

[1]) J. f. pr. Ch. 80. S. 194 [1909].

Phenylpropylmalonsäurediäthylester

$$C_6H_5(CH_2)_3 . CH(CO_2C_2H_5)_2$$

Die Darstellung dieses Esters erfolgt, ausgehend vom Phenylpropylbromid, durch Kondensation mit Malonester unter ganz denselben Bedingungen wie in der Butanreihe die Darstellung des Phenyläthylmalonsäurediäthylesters. Nach einem kleinen Vorlauf von unverbrauchtem Malonester geht bei 190 – 196° (16 mm) der Phenylpropylmalonester in einer vorzüglichen Ausbeute von fast 80% über[1]).

Phenyl-propyl-α-methylmalonsäurediäthylester

$$C_6H_5(CH_2)_3 . C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$$

Lässt man auf den so gewonnenen Ester nach Umsetzung mit Natriumäthylat Jodmethyl im Ueberschuss langsam unter Erwärmen auf dem Wasserbade zutropfen und erhitzt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, so bekommt man nach dem Ausäthern und Trocknen über Na_2SO_4 bei der Destillation den methylierten Ester in einer Ausbeute von etwas über 80%.

Er siedet vollkommen konstant bei 194° (15 mm.)

0,2291 g Sbst.: 0,5864 g CO_2, 0,1720 g H_2O

$C_{17}H_{24}O_4$	Ber.	C 69.86	H 8.22
	Gef.	C 69.80	H 8.34.

Der Ester wurde mit nur 2 Mol. KOH und etwas Alkohol ca. 2½ Std. am Rückflusskühler gekocht. Durch ein feuchtes Filter wurde von einer ganz geringen Menge unverseiften Esters abfiltriert und das Filtrat unter guter Kühlung mit konz. HCl versetzt. Das ausgefällte Oel wurde ausgeäthert, über Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Verdampfen

[1]) Diss. Kruber Breslau 1912.

des Aethers zwecks Kohlensäureabspaltung bei gewöhnlichem Druck erhitzt. Die weitere Destillation wurde im Vakuum vorgenommen und lieferte als Hauptprodukt, wie bereits S. 10 erwähnt wurde, den bei 158—162° siedenden Ester der erwarteten Säure: $C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Die Ausbeute betrug etwa 75%. Der Rest siedete zwischen 162—180° und stellt wahrscheinlich ein Gemisch von Säure und Ester dar.

Um die Phenyl-α-methylvaleriansäure

$$C_9H_5(CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$$

zu erhalten, wurde ein Teil des Esters (Sdp. 158—162°) verseift. Die Säure siedet bei 190° (19 mm).

0,2319 g Sbst.:	0,6367 g CO_2,	0,1744 g H_2O
$C_{12}H_{16}O_2$	Ber. C 75.00	H 8.33
	Gef. „ 74.88	„ 8.35

Die Esterifizierung dieser Säure ergab einen Ester, der völlig konstant bei 157,5° (17 mm) überging und sich somit als identisch mit dem obigen Ester erwies.

0,2183 g Subst.:	0,6106 g CO_2,	0,1812 g H_2O
$C_{14}H_{20}O_2$	Ber. C 76.36	H 9.09
	Gef. „ 76.28	„ 9.22

Nach der Reduktion des Esters mit Natrium und Alkohol wird der entstandene β-Methyl-phenylamylalkohol als ziemlich schwerflüssiges bei 159—160° (20 mm) siedendes Oel überdestilliert, das einen nicht unangenehmen, aber wenig intensiven Geruch zeigt.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt 60%, seine Dichte (d_4^{20}) 0,9642.

0,2482 g Sbst.:	0,7361 g CO_2,	0,2322 g H_2O
$C_{12}H_{18}O$.	Ber. C 80.89	H 10.11
	Gef. „ 80.88	„ 10.39

Das Chlorid, das aus dem Alkohol nach Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° entsteht, siedet bei 140—142° (18 mm) Es ist eine wasserhelle nicht unangenehm riechende Flüssigkeit.

0,2480 g Sbst.: 0,1804 g AgCl

$C_{12}H_{17}Cl$. Ber. Cl. 18.06 Gef. Cl. 18.00

Beim Kochen des Chlorids mit Jodnatrium in Alkohol erfolgt eine vollständige Umsetzung in das Jodid $C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2J$, das in guter Ausbeute bei 160—166° (20 mm) unter Zurücklassen eines ganz geringen Rückstandes siedet.

0,2536 g Sbst.: 0,2063 g AgJ

$C_{12}H_{17}J$ Ber. J 44.09 Gef. J 44.02

Verfährt man mit dem Jodid in der gleichen Weise, wie in der Propanreihe geschildert worden ist, und unterwirft das nach der Umsetzung mit Silbernitrit halogenfreie Reaktionsprodukt der Destillation, so erhält man nach einer Fraktion um 130° herum die Nitroverbindung $C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2NO_2$ bei 172—180° (18 mm) Die Ausbeute beträgt 50 %.

0,1784 g Sbst.: 10.40 cm³ N (21°, 743 mm)

$C_{12}H_{17}NO_2$ Ber. N 6.76 Gef. N 6.50

Nach der Reduktion mit Zinnchlorür wird das nach Verdampfen des Aethers zurückbleibende ölige Produkt mit 15%iger H_2SO_4 gekocht und dann mit Wasserdampf behandelt.

Der Aldehyd geht ziemlich schwer mit Wasserdämpfen über und zeigt nach der Destillation im Vakuum, wo er bei 148—152° (21 mm) siedet, einen nicht unangenehmen aber wenig charakteristischen Geruch.

Die Ausbeute an Aldehyd bezogen auf die Nitroverbindung beträgt etwa 50%.

0,1233 g Sbst.: 0,3684 g CO_2 0,1040 g H_2O

$C_{12}H_{16}O$ Ber. C 81.81 H 9.09

Gef. „ 81.49 „ 9.37

Mit Phenylhydrazin sowohl als auch mit Semikarbazidchlorhydrat lieferte der Aldehyd keine festen Produkte.

Synthese des 2. 4 Methyl-phenylamylalkohols.

$$C_6H_5 \cdot CH_2CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$$

Der Aufbau dieses Alkohols gestaltet sich in normaler Weise wenn man von dem in der Propanreihe beschriebenen γ-Phenyl-β-methylpropylbromid ausgeht und dieses zunächst mit Malonsäurediäthylester und der entsprechenden Menge Natriumäthylat umsetzt.

Der entstandene substituierte Malonester $C_6H_5CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix}$ siedet unter 11 mm konstant bei 189° in einer Ausbeute von 80%.

0,1687 g Sbst.: 0,4310 g CO_2, 0,1263 g H_2O
$C_{17}H_{24}O_4$ Ber. C 69.84 H 8.21
Gef. „ 69.68 „ 8.31

Die Methylierung dieses Esters erfolgt in der üblichen Weise und liefert den methylierten Ester $C_6H_5 . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 \cdot C(CH_3)\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix}$ in einer Ausbeute von 80%. Er siedet ohne Rückstand bei 192—194° (13 mm)

0,1944 g Subst.: 0,5025 g CO_2, 0,1509 g H_2O
$C_{18}H_{26}O_4$ Ber. C 70.58 H 8.49
Gef. „ 70.49 „ 8.46

Verseift man den Ester mit dem Doppelten der berechneten Menge Kaliumhydroxyd und spaltet durch Erhitzen aus der entstandenen Dikarbonsäure CO_2 ab, so erhält man die Monokarbonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ als eine hellgefärbte Flüssigkeit von nicht unangenehmen Geruch. Sdp. 282—284°.

0,1751 g Sbst.: 0,4858 g CO_2 0,1386 g H_2O
$C_{13}H_{18}O_2$ Ber. C 75.72 H 8.73
Gef. „ 75.66 „ 8.79

Die Ausbeute, bezogen auf den Diäthylester, beträgt ebenfalls wie die der einfachmethylierten Säure etwa 85—90 %.

Die Esterifizierung der Säure geschieht in der üblichen Weise und verläuft fast quantitativ. Sie liefert den bei 154° (15 mm) vollkommen konstant siedenden Ester.

0,1994 g Sbst.: 0,5614 g CO_2, 0,1678 g H_2O
$C_{15}H_{22}O_2$ Ber. C 76.92 H 9.40
Gef. „ 76.78 „ 9.35

Durch Reduktion dieses Esters mit Natrium und Alkohol erhält man den

2·4 Methyl-Phenylamylalkohol

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$

Er siedet bei 156—158° (17 mm), riecht äusserst schwach, aber nicht unangenehm, und besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0,9549.

0,2389 g Sbst.: 0,7110 g CO_2, 0,2268 g H_2O
$C_{13}H_{20}O$ Ber. C 81.25 H 10.41
Gef. „ 81.16 „ 10.54

Die Ausbeute an Alkohol beträgt 55—60 %. Das entsprechende auf dem bekannten Wege dargestellte Chlorid $C_6H_5CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$ siedet bei 146 bis 148° (20 mm) und zeigt im Gegensatz zum einfachmethylierten Chlorid derselben Reihe einen wenig angenehmen Geruch. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1790 g Sbst.: 0,1210 g AgCl
$C_{13}H_{19}Cl$ Ber. Cl 16.86 Gef. Cl 16.71

Die Ueberführung in das Jodid erfolgte mit derselben Leichtigkeit wie sie bei dem einfachmethylierten Chlorid dieser Reihe beobachtet wurde. Nach 5-stündigem Kochen des Chlorids mit Jodnatrium in Alkohol war die Umsetzung erfolgt. Das Jodid siedet bei 163—166° (20 mm) und zeigt

einen etwas angenehmeren Geruch als das entsprechende Chlorid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,2235 g Sbst.: 0,1741 g Ag J
$C_{13}H_{19}J$ Ber. J 42.05 Gef. J. 42.10

Die Umsetzung mit Silbernitrit und die Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür verlaufen in der früher beschriebenen Weise ganz normal. Das nach Behandlung mit Silbernitrit halogenfreie Produkt liefert bei der Destillation im Vakuum zwei getrennte Fraktionen, von denen die erste, der Salpetrigsäureester, um 130° herum übergeht, während die Nitroverbindung bei 176—181° (20 mm) als schwach gelbgefärbte Flüssigkeit siedet.

Die Ausbeute an Nitroverbindung beträgt etwa 50%.

0,1501 g Sbst.: 8.3 cm^3 N (20°, 744 mm)
$C_{13}H_{19}NO_2$ Ber. N 6 33 Gef. N 6.16

Die Reduktion der Nitroverbindung und die Verseifung des Oxims geschieht in der bekannten Weise. Beim Durchleiten von Wasserdämpfen geht der Aldehyd ziemlich schwer über und siedet nach dem Ausäthern, Trocknen über Na_2SO_4 und Verdampfen des Aethers bei 150—156° (20 mm) in gleichfalls 50%iger Ausbeute bezogen auf die angewandte Nitroverbindung.

Der Geruch ist ganz angenehm, aber ebenfalls wenig intensiv und nicht besonders charakteristisch.

0,1236 g Subst.: 0,3702 g CO_2, 0,1047 g H_2O
$C_{13}H_{18}O$ Ber. C 82.10 H 9.47
Gef. „ 81.69 „ 9.41

Anhang:

Im Anschluss an die Beobachtung über die Verseifung des Phenyl-propyl-α-methylmalonsäurediäthylesters wurden wie bereits S. 11 erwähnt, folgende Versuche angestellt:

1) 24 g Benylmalonester wurden mit 10,75 g KOH ca. $2^1/_2$ Stunde gekocht, vom unverseiften Diäthylester abfiltriert und in gleicher Weise, wie auf S. 27 beschrieben, behandelt. Bei der Destillation im Vakuum (21 mm) ging die gesamte Menge zwischen 144—172° über, und nach nochmaliger Fraktionierung konnten ca. 25 % ziemlich reiner Monoester gewonnen werden.

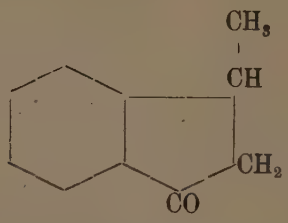
2) In gleicher Weise wurden 7 g Benzylmethylmalonester behandelt, wobei die Ausbeute an ziemlich reinem Monoester etwa 50 % betrug.

3) Die Verseifung von Phenylathyl-α-methylmalonsäurediäthylester nach dieser Methode ergab, dass von 20 g Di-Ester nach ca. 5stündigem Kochen nur 8 g verseift waren. Nach Erhitzen bei gewöhnlichem Druck zwecks CO_2-Abspaltung wurde bei der weiteren Destillation im Vakuum die Monokarbonsäure $C_6H_5.(CH_2)_2.CH(CH_3)\cdot COOH$ erhalten.

Teil II.

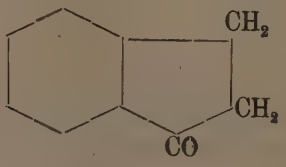
Synthesen in der Indenreihe.

Wie im ersten Teil dieser Arbeit S. 16 erwähnt wurde, zeichnet sich das β-Methyl-phenylpropylchlorid $C_6H_5CH(CH_3).CH_2.CH_2Cl$ durch sein indifferentes Verhalten gegen Aluminiumchlorid aus. Es war daher, nachdem ich gefunden hatte, dass sich die β-Methylhydrozimtsäure leicht in grösseren Mengen darstellen lässt, von Interesse, festzustellen, ob auch das Chlorid der Säure sich gegen Aluminiumchlorid träge verhalten würde oder nicht. Sollte sich zeigen, das es analog dem Hydrozimtsäurechlorid sich zur Gewinnung des Methylhydrindons

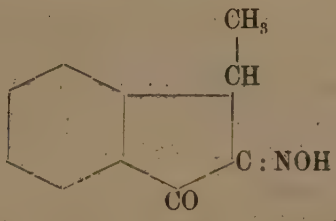


eignet, so war in diesem letzteren Körper ein Produkt gewonnen, das nach einer ganz bestimmten Richtung eine Untersuchung lohnte.

Das Hydrindon

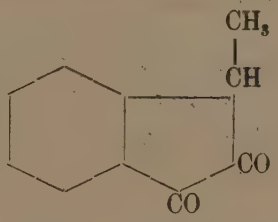


lässt sich bekanntlich durch Nitrosierung in das Isonitrosoderivat überführen. Die Verseifung dieses letzteren zum 1. 2 Diketon gelingt zwar, wie Peters[1]) vor 6 Jahren gezeigt hat, nicht, im Gegensatz zu offenen Isonitrosoketonen; für nicht ausgeschlossen hielt ich es aber, dass die Eliminierung des Isonitrosokomplexes sich mit salpetriger Säure nach Claisen werde durchführen lassen. Ich schloss dann weiter, dass dasselbe auch beim methylierten Isonitrosohydrindon



der Fall sein würde.

Dann aber musste man zu einem Körper kommen,



der in seinem Aufbau die grösste Aehnlichkeit mit dem Isatin zeigen sollte und kurz als Kohlenstoffisatin bezeichnet werden könnte.

Gerade als ich mit Vorversuchen beschäftigt war, das Nitrosohydrindon mit salpetriger Säure in Diketohydrinden umzuwandeln, erschien eine schöne Untersuchung von Perkin und Robinson[2]), die im Anschluss an ihre Brasilinarbeiten das 1. 2 Diketohydrinden

---

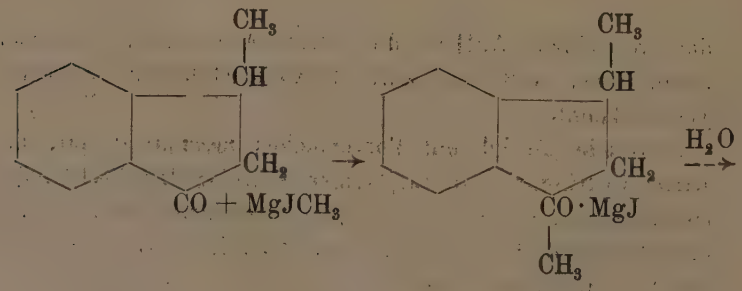
[1]) B. 40. S. 240. [1907].

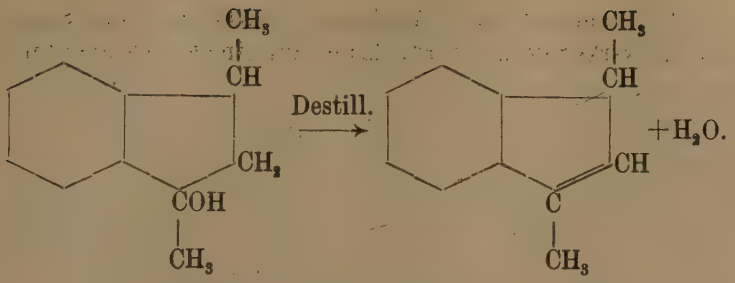
[2]) J. of the Ch. S. 1912 288 [Bd. I]

durch gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure und Formalin auf die Isonitrosoverbindung erhielten. Diese Untersuchung erleichterte meine Arbeit wesentlich.

Es zeigte sich nämlich, dass das Methylhydrindon leicht aus dem β-Methylhydrozimtsäurechlorid erhalten werden kann und dass es über die sich glatt bildende Isonitrosoverbindung nach der Methode von Perkin in das Diketon verwandelt werden kann. Was das Methylhydrindon betrifft, so zeigt es alle zu erwartenden Eigenschaften, (Oxim-, Semikarbazonbildung, Kondensation der CH_2-Gruppe mit Aldehyden) und ähnelt dem Hydrindon selber ausserordentlich bis auf einen einzigen Punkt.

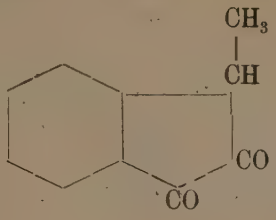
Wird das Methylhydrindon mit Magnesium und Jodmethyl behandelt, so spaltet das zunächst entstehende Karbinol beim Destillieren, selbst im Vakuum, zum grössten Teil Wasser ab und geht in das merkwürdigerweise sehr luftbeständige, kaum Neigung zur Polymerisation zeigende Dimethylinden über:





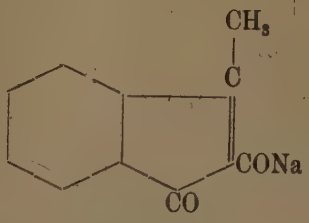
Das Hydrindon dagegen, welches bis jetzt merkwürdigerweise noch niemals auf sein Verhalten gegen Grignard-Lösungen untersucht worden zu sein scheint, lieferte das völlig unzersetzt destillierende Karbinol, das in seiner Zusammensetzung den im ersten Teil beschriebenen Methylphenylpropylalkoholen sehr ähnelt, aber infolge des Ringschlusses einen ganz anderen Geruch (naphtalinartig) besitzt.

Was das methylierte Diketon



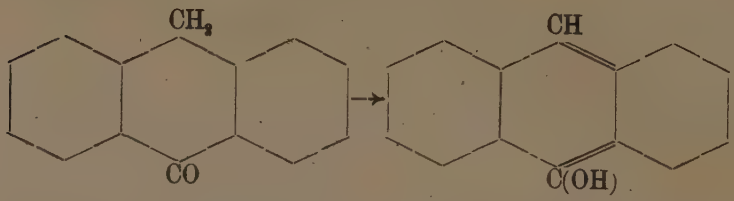
betrifft, so zeigt es die Umsetzungen der zwei benachbarten Karbonylgruppen und ähnelt darin vollkommen dem Diketon von Perkin und Robinson. Das, worin es sich vom Dyketohydrinden unterscheidet und was es dem Isatin nahe bringt, ist sein Verhalten gegen Alkali. Während das 1. 2. Diketohydrinden welches an sich gelb gefärbt ist, sich in Alkali mit goldgelber Farbe löst, löst sich das Methyldiketohydrinden, das ein tiefrotes Oel darstellt, in Alkali mit tiefblauer Farbe genau wie das Isatin, nur dass die alkalischen Lösungen des Methyldiketohydrindens sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen.

Die konstitutionelle Aenderung, welche mit der Salzbildung verknüpft ist, dürfte kaum auf einem Uebergang in die Form:

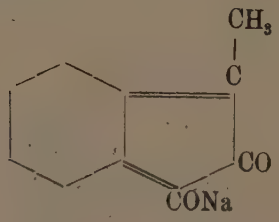


beruhen, denn ein solcher Uebergang ist nicht mit so grosser Farbenvertiefung verknüpft und überdies zeigt sich keine Spur der für eine derartige Keto-Enoltautomerie charakteristische Färbung mit Eisenchlorid.

Es ist vielmehr als ziemlich sicher anzunehmen, dass ähnlich wie beim Anthron beim Uebergang in die alkalilösliche Anthranolform eine Wanderung des Wasserstoffs in Orthostellung zum Benzolkern stattfindet

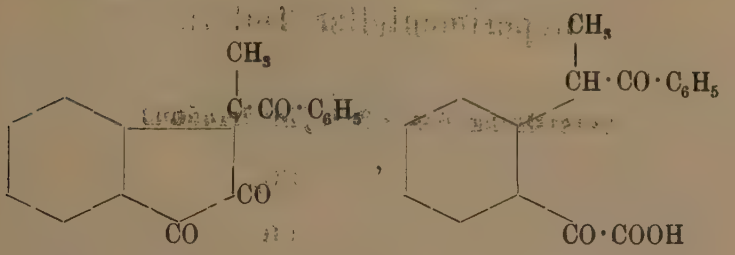


auch das Diketomethylhydrinden als Alkalisalz der Formel:



entspricht und alle neueren Beobachtungen sprechen bekanntlich dafür, das auch die Salzbildung des Isatins und selbst einige seiner Derivate auf einer ähnlichen Bindungsverschiebung

beruhen. Die Bildung der orthochinoiden Gruppierung bedingt in beiden Fällen die blaue Farbe. Die genaue Untersuchung der Umwandlungsprodukte des Diketomethylhydrindens, nämlich der aus ihm bei längerer Einwirkung von Alkali entstehenden Säure, des Produktes seiner Benzoylierung und der aus dem Benzoylprodukt durch Hydrolyse entstehenden Ketonsäure, von denen den beiden letzteren vermutlich die Formeln:



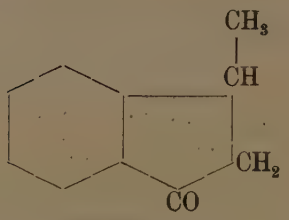
zukommen, war ungemein erschwert durch die Schwierigkeit, die Verbindungen ganz rein darzustellen.

Dies hat zweifellos seinen Grund darin, dass das Diketomethylhydrinden selber nur in flüssiger nicht kristallisationsfähiger Form erhalten wurde und sich nicht destillieren liess.

Ich halte es für ziemlich sicher, dass diejenigen Analoga des Diketons eine viel bequemere Untersuchung zulassen werden, die, vermöge der Anwesenheit gewisser Substituenten im Benzolkern, eine Reindarstellung im festen Zustande zulassen werden. Dass die Untersuchung solcher Diketone für die orthochinoide Tautomerie, wie ich kurz die von mir beobachtete Erscheinung bezeichnen möchte, von Wichtigkeit sein wird, scheint mir ziemlich sicher zu sein.

Experimenteller Teil II.

Darstellung des α-Methylhydrindons

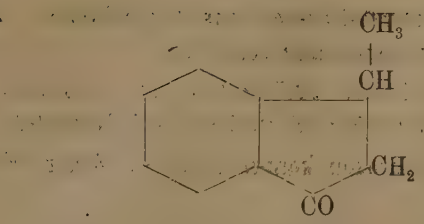


Lässt man nach der von Thiele und Wanscheidt[1]) angegebenen Methode zur Gewinnung von α-Hydrindon zu Aluminiumchlorid, das mit wenig leichtsiedendem Petroläther angefeucht ist, die gleiche Gewichtsmenge des Säurechlorids $C_6 H_5 . CH (CH_3) . CH_2 . COCl$ in etwa der doppelten Gewichtsmenge Petroläther langsam zutropfen so bildet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade anfangs eine braune ölige Masse, die nach einiger Zeit erstarrt.

Es wird dann noch so lange erhitzt, bis der feste Kuchen vollkommen zerflossen ist, was ein bis zwei Stunden in Anspruch nimmt.

Nach dem Erkalten wird mit Eiswasser vorsichtig zersetzt, der Petroläther der Hauptmenge nach abdestilliert und dann das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das α-Methylhydrindon

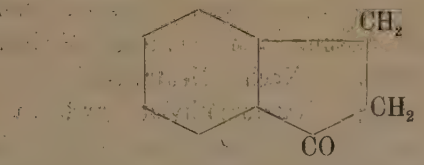
[1]) A. 376. 671 [1910]



geht als gelbes in Wasser teilweise lösliches Oel über.

Nach Uebersättigen des Destillats mit Na_2SO_4 wird ausgeäthert und über $CaCl_2$ getrocknet.

Trotz mehrmaligem sorgfältigem Fraktionieren im Vakuum war es nicht möglich, das Keton farblos zu bekommen. Es geht stets als gelbes Oel bei 118—119° (11 mm) über, so dass ihm wahrscheinlich die gelbe Farbe als Eigenfarbe zukommt. Während das α-Hydrindon



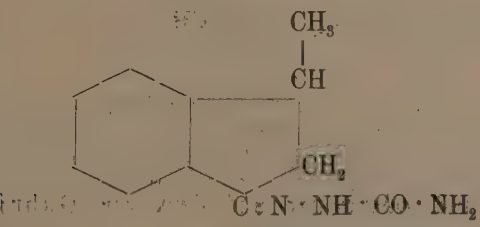
ein fester bei 40° schmelzender Körper ist, bleibt das methylierte Produkt flüssig. Die Ausbeute an Keton beträgt 75—80 %.

0,2042 g Sbst.: 0,6143 g CO_2, 0,1297 g H_2O

$C_{10}H_{10}O$ Ber. C 82,19, H 6,85

Gef. „ 82,04, „ 7,05.

Das Semicarbazon



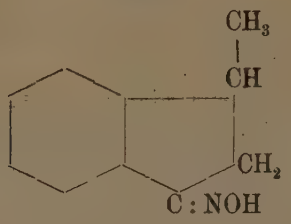
wird in der üblichen Weise hergestellt. Es scheidet sich schon nach kurzem Schütteln als festes Produkt ab, das

nach dem Umkristallisieren aus Athylalkohol zwischen 230—231° unter Zersetzung schmilzt.

0,1217 g Sbst.: 22,7 cm³ N (24°, 764 mm)
$C_{11}H_{13}N_3O$ Ber. N 20,73, Gef. N 20,92.

Das Phenylhydrazon konnte nicht in fester Form isoliert werden.

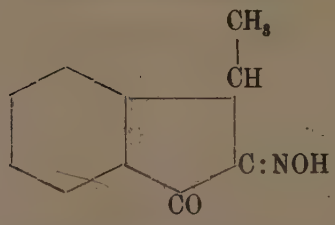
Oxim



1 g Keton wird in 96%igem Alkohol gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von 0.95g Hydroxylaminchlorhydrat gegeben. Nach Neutralisation mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat und ca 24stündigem Stehen wird filtriert und das Filtrat eingeengt. Das sich ausscheidende Oxim lässt sich aus Alkohol umkristallisieren und zeigt den Schmelzpunkt 141,5°.

0,1600 g Sbst. : 12,3 cm³ N (20°, 759 mm)
$C_{10}H_{11}NO$ Ber. N 8.69 Gef. N 8.73.

Das Isonitrosoketon



kann leicht und quantitativ auf dem von Gabriel und Stelzner [1]) angegebenen Wege gewonnen werden. 1 g Keton

[1]) B. 29III, 2604. [1896.]

wird in 2 cm^3 Alkohol gelöst und 1 g frisch destilliertes Amylnitrit hinzugefügt. Nach Hinzugeben von etwa 0,2 cm^3 konz. Salzsäure unter guter Kühlung, überlässt man das Gemisch sich selbst bei gew. Temperatur und beobachtet, dass nach ungefähr 5 Minuten eine Höchsttemperatur von 45° erreicht wird, ohne dass eine Kristallbildung eintritt.

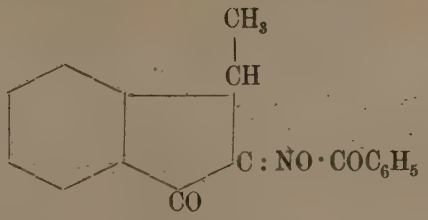
Bei Verarbeitung grösserer Mengen (20 g) des Ketons ist die Wärmeentwicklung äusserst plötzlich und ganz bedeutend und es muss daher zur Vermeidung zu grosser Temperatursteigerung mit grosser Vorsicht operiert werden.

Nachdem man das Reaktionsprodukt noch ca. 5 Minuten auf dem Wasserbade bei 50° gehalten hat, gibt man nach vollständigem Erkalten Wasser zu und ätherт aus.

Die ätherische Lösung hinterlässt nach Verdunsten des Aethers ein öliges Produkt, das aber nach mehrmaligem Behandeln mit Petroläther zu einer vollkommen festen fast farblosen Kristallmasse wird und, aus Benzol umkristallisiert, bei 130° schmilzt. Ausbeute quantitativ.

0,1707 g Sbst. : 12,4 cm^3 N (21°, 756 mm)
$C_{10}H_9NO_2$ Ber. N 8.00 Gef. N 8.18.

In Alkali löst sich die Isonitrosoverbindung mit gelber Farbe und lässt sich leicht nach Schotten-Baumann in die Benzoylverbindung



überführen.

Schon nach kurzem Schütteln scheidet sich die Benzoylverbindung fest ab und kann aus Athylalkohol gut umkristallisiert werden. Sie schmilzt bei 125°.

0,2002 g Sbst. : 9 cm^3 N (23°, 756 mm)
$C_{17}H_{13}NO_2$ Ber. N 5.01 Gef. N 5.01.

Benzal- und Salicalverbindungen des Methylhydrindons.

1 g Keton wird (nach Kipping und Feuerstein [1]) in einer warmen alkoh. Lösung mit ca 0,72 g Benzaldehyd kondensiert.

Das sich zunächst ölig ausscheidende Kondensationsprodukt wird nach mehrmaligem Behandeln mit Alkohol fest. Es ist ein schwach gelbgefärbtes Produkt das zwischen 88 und 89° schmilzt.

0,1376 g Sbst. : 0,4391 g CO_2, 0,0745g H_2O
$C_{17}H_{14}O$ Ber. C 87.16 H 5.98
Gef. C 87.03 H 6.01.

Noch leichter geht die Kondensation mit Salicylaldehyd in der von Feuerstein angegebenen Weise.

1 g Keton wird mit der molekularen Menge Aldehyd in warmer alkoholischer Lösung zusammengebracht und hierzu etwa die doppelte Gewichtsmenge des angewandten Aldehyds an 50 %iger Natronlauge gefügt.

Das schwer lösliche Na-Salz wird mit Wasser aufgenommen und nach Filtration der alkalischen Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein flockig-gelbes Produkt aus das sich aus Aethylalkohol umkristallisieren lässt und bei 172° unter Zersetzung schmilzt.

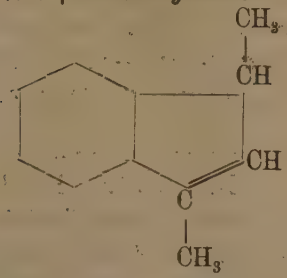
0,1821 g Sbst. : 0,5447 g CO_2 0,0960 g H_2O
$C_{17}H_{14}O_2$ Ber. C 81.60 H 5.60
Gef. C 81.57 H 5.85.

Betupft man das Kondensationsprodukt mit ganz wenig conz. H_2SO_4, so schlägt die gelbe Farbe in ein Tiefrot um. Das gleiche Verhalten zeigt diese Verbindung beim Lösen in Alkali.

---

[1]) J. of Ch. S. 65, 484 (1894) B. 34 413 (1901).

α-γ-Dimethylinden



5,7 g Jodmethyl werden mit 0,9 g Mg. in absolutem Aether umgesetzt. Lässt man hierzu eine ätherische Lösung von 4 g α-Methylhydrindon zutropfen, so tritt anfangs eine äusserst heftige Reaktion ein, die durch Kühlung möglichst gemindert werden muss. Nach Verbrauch von etwa $^2/_3$ des Ketons kann der Rest unter schwachem Erwärmen zugegeben werden. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird durch wässriges Ammonimmchlorid zersetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht.

Nach dem Ausäthern und Trocknen über $CaCl_2$ wurde zunächst im Vakuum fraktioniert.

Bei etwa 90° (12 mm) erfolgte eine deutliche Wasserabspaltung während bei 96° (12 mm) die Hauptmenge überging. Nach dem Trocknen des Destillats über $CaCl_2$ ergab eine weitere Destillation im Vakuum ein zwischen 90—92° 12 mm) übergehendes Produkt, dessen Analysenwerte nicht ganz auf das Dimethylinden stimmten, so dass die H_2O-Abspaltung offenbar nicht vollständig war.

I. 0,1690 g Sbst. : 0,5596 g CO_2, 0,1251 g H_2O

II. 0,1758 g Sbst. : 0,5858 g CO_2, 0,1295 g H_2O

$C_{11}H_{12}$ Ber. C 91.67 H 8.33 Gef. I. C 90.30 H 8.22 II. C 90.88 H 8.17.

Eine vollständige Wasser-Abspaltung wurde daher durch Destillation bei gewöhnlichem Druck vorgenommen, wobei ein mit Wassertröpfchen durchsetztes Oel zwischen 180—220° überging, das getrocknet und nochmals bei gewöhnlichem Druck fraktioniert wurde Sp. zwischen 212—214°.

Es wurde zur vollständigen Reindarstellung endlich noch über ganz wenig metall. Natrium im Vakuum fraktioniert, wobei das Dimethylinden bei 86—88° (11 mm) siedet. Die Ausbeute beträgt 77% bezogen rut das angew. Keton.

0,1979 g Sbst. : 0,6636 g CO_2, 0,1523 g H_2O

$C_{11}H_{12}$ Ber. C 91.66 H 8.33

Gef. C 91.45 H 8.55

$(d_4^{20}) = 0{,}9553$; $n_D^{20} = 1{,}5344.4$

Mol.-Ref. = 46.89; berechnet für $C_{11}H_{12}$ $\overline{4}$: 46.73.

α-γ-Dimethylinden-Pikrat.[1])

Eine alkoholische Lösung von überschüssigem Dimethylinden und Pikrinsäure wird auf dem Wasserbade bis zur Syrupskonsistenz eingedampft. Die sich abscheidenden gelben Nadeln des Pikrats werden auf Ton abgepresst und durch sorgfältiges Ausziehen mit Aether von unverbrauchter Pikrinsäure getrennt.

Das Pikrat schmilzt bei 94—95°.

0,0802 g Sbst. : 8 cm^3 N (19°, 761 mm)

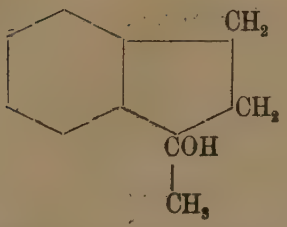
$C_{11}H_{12}$, $C_6H_3N_3O_7$ Ber. N 11.26 Gef. N 11.48.

Hydrindon und Magnesiumjodmethylat.

10 g Hydrozimtsäurechlorid werden mit 10 g Aluminiumchlorid und ca. 20 g Petroläther in der gleichen Weise, wie dies beim Methylhydrozimtsäurechlorid geschildert wurde, umgesetzt. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung des Hydrindons scheidet sich dieses in fester Form ab und zeigt nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt 40° Ausbeute ca 7 g. Setzt man das Hydrindon in der angegebenen Weise mit der entsprechenden Menge Magnesium und Jodmethyl um, so erhält man im Gegensatz zum Methylhydrindon das im Vakuum unzersetzt destillierende leichtflüssige Karbinol,

---

[1]) B. 28, 1883 [1890].

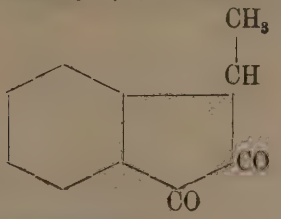


das ziemlich konstant bei 118° (14 mm) in einer Ausbeute von 75% übergeht. Bei gewöhnlichem Drucke geht das Karbinol der Hauptmenge nach zwischen 180—200° über, wobei bei etwa 180° eine ganz geringe Wasserabspaltung erfolgt.

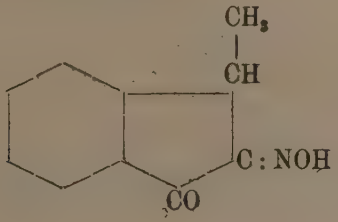
0,1709 g Sbst. : 0,5065 g CO_2 0,1192 g H_2O
$C_{10}H_{12}O$ Ber. C 81.08 H 8.10
Gef. C 80.83 H 7.81.
$(d_4^{20}) = 1.068$.

Behandelt man das Karbinol mit rauchender Bromwasserstoffsäure, indem ca 3 Stunden unter Druck auf 120° erhitzt wird, so entsteht der Hanptmenge nach ein festes in Aether unlösliches gelbes Produkt, das halogenfrei ist und wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt des Methylindens darstellt.

α-Methyl-β-γ-indandion.



1 g Isonitrosoverbindung



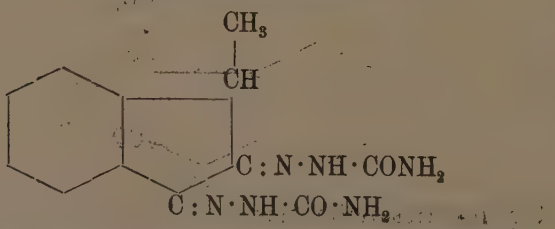
wurde in Wasser aufgeschwemmt und mehrere Stunden salpetrige Säure eingeleitet. Es trat nicht die geringste Veränderung mit dem Isonitrosoketon ein.

Schwemmt man dagegen 1 g Isonitrosoketon in der 4fachen Gewichtsmenge Formalin auf und gibt dazu einige Tropfen con. HCl, so verschwindet nach einiger Zeit die feste Isonitrosoverbindung und nach etwa $^1/_2$ Stunde scheidet sich das Diketon als ein rotes schwerflüssiges Oel am Boden des Gefässes ab.

Nach dem Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet.

Das Diketon zersetzte sich beim Erhitzen im Vakuum, konnte daher nicht destilliert werden. Ebenso blieb das Bemühen, es nach vollständigem Verdunsten des Aethers, im Vakuum bei Temperaturen von —20 bis —23°, ferner durch Abkühlen in einem Aether-Kohlensäuregemisch in fester Form zu erhalten, ohne Erfolg. Da es auf diese Weise nicht möglich war, es analysenrein zu bekommen, musste ich mich mit der Analyse einiger Derivate begnügen, die rein gefasst werden konnten. Die Ausbeute an Rohketon betrug 85%.

Das Di-semikarbazon

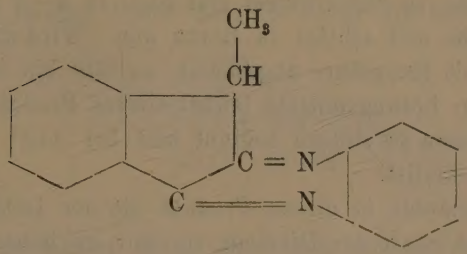


scheidet sich äusserst langsam beim Durchschütteln einer konzentrierten Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und essigsaurem Natrium mit einigen Tropfen des Diketons ab. Nach ca 3tägigem Stehen ist der äusserst feine schwach gelbgefärbte Niederschlag filtrierbar. In dem üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Semikarbazon unlöslich und lässt

sich nur durch Auskochen mit Benzol und Alkohol rein gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 267° (Zersetzung).

0,0621 g Sbst. . 16,4 cm³ N (19°, 765 mm)
0,1224 g Sbst. : 0,2360 g CO_2, 0,0572 g H_2O
$C_{12}H_4N_6O_2$ Ber. C 52.55, H 5.11 N 30.65
Gef. C 52.59, H 5.19 N 30.50.

Zur Darstellung des Chinoxalinderivates



werden 0,7 g Diketon mit ca. 0,5 g. o-Phenylendiamin in Methylalkohol in möglichst konzentrierter Form zusammengebracht und zwar in der Kälte. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar und füllt sich erst nach ca. 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade mit goldgelb-glänzenden winzigen Kriställchen an, deren Abscheidung nach etwa 1-stündigem Erhitzen und darauffolgendem Abkühlen vollkommen ist.

Das Chinoxalinderivat wird aus Methylalkohol umkristallisiert und zeigt dann den Schmelzpunkt 102°.

0,0741 g Sbst. : 7,9 cm³ N (20°, 760 mm)
0,1628 g Sbst. : 0,4936 g CO_2, 0,0762 g H_2O
$C_{16}H_{12}N_2$ Ber. C 82.75 H 5.17 N 12.06
Gef. C 82.68 H 5.20 N 12.13.

Mit Eisenchlorid gibt das Diketon keine Farbreaktion, dagegen zeigt es die Indopheninreaktion: Schüttelt man ganz wenig Diketon mit konz. H_2SO_4 und mit einigen Tropfen thiophenhaltigen Benzol, so tritt eine Tiefblaufärbung ein.

Die gleiche Farbenreaktion bekommt man, wenn man das Diketon mit Alkali übergiesst. Es löst sich darin mit

schöner blauvioletter Farbe in ganz derselben Weise, wie es beim Isatin beobachtet wird.

Die geringsten Spuren des Ketons können auf diese Weise nachgewiesen werden. So färben sich die bei der Darstellung des Diketons gebrauchten Waschwasser auf Zusatz von Alkali blau, ein Zeichen, dass das Diketon in Wasser etwas löslich ist.

Löst man das Diketon in Alkali und erwärmt auf dem Wasserbade, so verschwindet erst nach ca 4—5 Stunden die blaue Farbe und schlägt in Braun um. Wird die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, so fällt ein in dem gewöhnlichen Lösungsmitteln leichtlösliches Produkt aus, das bei 133° etwa zu sintern beginnt und bei 143° unter Zersetzung schmilzt.

Ich glaubte in diesem Produkt die der Isatinsäure entsprechende Säure des Diketons vor mir zu haben; die Analysen, die in in grösserer Anzahl vorliegen, ergaben aber, wahrscheinlich infolge der Unreinheit der Substanz, nicht ganz genaue Werte.

Benzoyliert man in der üblichen Weise das Diketon, so scheidet sich nach nicht allzu langem Schütteln die Benzoylverbindung in halbfester Form ab. Giesst man vorsichtig hiervon ab und behandelt die zähflüssige Masse mit etwas Aether, so wird sie fest und lässt sich aus Alkohol-Petroläther in schönen Kristallen gewinnen.

Nach Abpressen auf Ton zeigt die Benzoylverbindung den Schmelzpunkt 195°. Sie löst sich in Alkohol ziemlich leicht mit gelber Farbe und ist im geschmolzenen Zustand tiefrot gefärbt.

Die Analysen ergaben Werte, die für die Verbindung 1 Mol. Kristallwasser erfordern:

0,1071 g Sbst. : 0,2844 g CO_2 0,0494 g H_2O

$C_{17}H_{12}O_2$, H_2O Ber. C 72.34 H 4.96

Gef. C 72.41 H 5.12

Wird das Filtrat der Benzoylverbindung angesäuert, so fällt ein Gemisch zweier Säuren aus, die durch Auskochen mit Wasser von einander getrennt werden können.

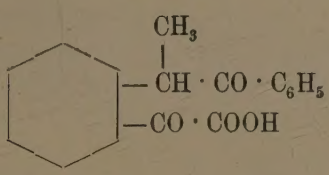
Die eine wurde durch Schmelzpunktsbestimmung als Benzoësäure identifiziert, die zweite, ein bläulich weisses Pulver, zeigte den Schmelzpunkt 203° und lieferte folgende Analysenwerte:

0,1305 g Sbst. : 0,3452 g CO_2 0,0612 g H_2O

$C_{17}H_{14}O_3$ Ber. C 72.34 H 4.96

Gef. C 72.12 H 5.21.

Dass dieser zweiten Säure ziemlich sicher die Formel



zugeschrieben werden muss, ergab sich auch aus der Bildung des Diphenylhydrazons. Löst man die Säure in wenig Alkohol und gibt unter Zusatz von etwas Essigsäure Phenylhydrazin hinzu, so trübt sich nach einiger Zeit die anfangs klare Lösung und bald scheidet sich das feste rotgefärbte Di-hydrazin ab, das in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. In Chloroform gelöst und mit Alkohol ausgefällt, zeigt es den Schmelzpunkt 238°.

0,0712 g Sbst. : 7,5 cm^3 N (21°, 758)

$C_{29}H_{26}O_2N_4$ Ber. N 12.12 Gef. 11.90.

Lebenslauf.

Ich, Georg Kirschbaum, evangelischer Konfession, bin am 30. Juli 1888 als Sohn des Gutsverwalters Hermann Kirschbaum zu Luisenheim, Kreis Schubin, Provinz Posen, geboren. Ich besuchte zunächst die Volksschule, später das Realgymnasium zu Bromberg, das ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verliess. In Greifswald, Berlin und Breslau studierde ich Mathematik und Naturwissenschaften, widmete mich aber in Breslau bald ganz dem Studium der Chemie. Im Sommersemester 1912 bestand ich das Verbandsexamen und am 2. August 1913 das Rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Profossoren und Dozenten:

Auwers, Baumgartner, Blasius, v. Braun, Buchner, Dessoir, Franz †, Foerster, Frobenius, Gabriel, Hettner, Hintze, Kneser, Knoblauch, Krigar-Menzel, Kühnemann, Lasson, Lehmann-Filhés, Meyer, Mie, Neesen, Planck, Pringsheim, Rubens, Schmekel, Schottky, Schur, Schwarz, Vierkandt, Wehnelt.